

JP2002278054

Title:
POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type positive type photoresist composition having superior resolving power and sufficient size difference between sparse and dense areas and excellent also in PED stability. **SOLUTION:** The positive type photoresist composition contains a resin which is decomposed by the action of acids and increases its solubility in an alkali developing solution, a compound having an oxime sulfonate structure represented by a specified structure and generating an acid when irradiated with active light or radiation and at least one selected from the group comprising compounds each represented by a specified structure and generating an acid when irradiated with active light or radiation.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-278054
(P2002-278054A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	ターミナル* (参考)	
G 0 3 F	7/004	5 0 3	G 0 3 F	7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
C 0 8 K	5/41		C 0 8 K	5/41	4 J 0 0 2
C 0 8 L	101/00		C 0 8 L	101/00	
G 0 3 F	7/039	6 0 1	G 0 3 F	7/039	6 0 1
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 28 頁)					
(21)出願番号 特願2001-76748(P2001-76748)			(71)出願人 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地		
(22)出願日 平成13年3月16日(2001.3.16)			(72)発明者 百田 淳 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内		
			(72)発明者 河辺 保雅 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内		
			(74)代理人 100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)		
			最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

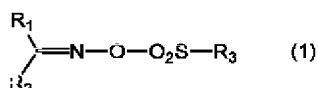
【課題】 解像力、粗密寸法差が優れ、更に P E D 安定性にも優れた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、特定の構造で表されるオキシムスルホネート構造を有し、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、特定の構造で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種、を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

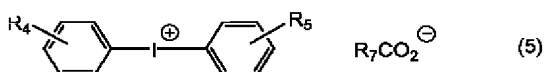
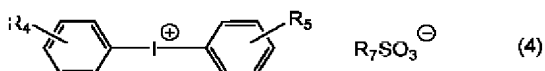
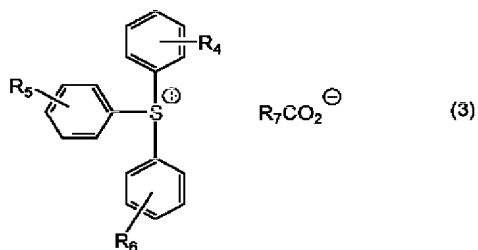
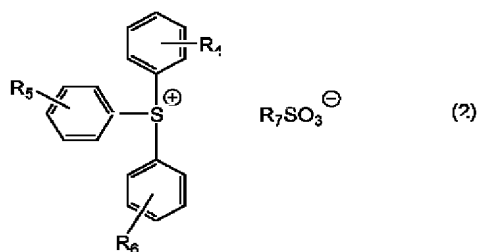
【請求項1】 (a) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、(b) 下記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、下記一般式(2)～(5)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



一般式(1)中、 R_1 、 R_2 は、炭素数1から16の置換基を有していても良いアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、置換基を有していても良いアリール基、ヘテロアリール基、シアノ基、を表す。また、 R_1 と R_2 は、炭素数2から8の置換基を有していても良いアルキレン鎖、アルケニレン鎖、アルキニリン鎖、または、置換基を有していても良いフェニレン、フリーレン、チエニレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N-$ 、 $-CO-$ を含む連結鎖を介して、別の一般式(1)で表される化合物の R_1 または R_2 と結合されていても良い。 R_3 は炭素数1～16個の置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。

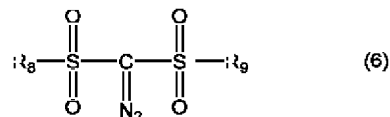
【化2】



一般式(2)～(5)中、 $R_4 \sim R_6$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表す。 R_7 は、炭素数3から16の置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。

【請求項2】 更に下記一般式(6)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化3】



一般式(6)中、 R_8 、 R_9 は、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物として、米国特許第4,491,628号明細書、欧州特許第29,139号明細書等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

【0004】上記のような化学増幅型ポジレジスト組成物において使用する酸の作用により分解して、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(酸分解性樹脂)を2種以上混合して性能改良をする技術は種々知られている。更に、欧州特許第1024406号公開公報には、酸分解性樹脂と光酸発生剤2種以上を混合して性能改良する技術について記載されている。しかしながら、パターン微細化に伴う、解像力、粗密寸法差の低減、及びP/E安定性の改良による寸法変動の抑制が望まれている。

た。またPED (Post Exposure Delay) 安定性とは、露光後に加熱操作を行なうまでの間、露光装置内、若しくは塗布装置内で放置した場合の塗膜安定性である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、解像力、粗密寸法差が優れ、更にPED安定性にも優れた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

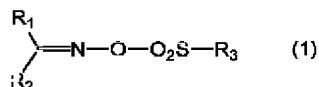
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、酸分解性樹脂と2種以上の光酸発生剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物を用いることで、上記目的が達成され、本発明を完成するに到った。即ち、本発明に係るポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。

【0007】(1)(a) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、(b) 下記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、下記一般式(2)～(5)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0008】

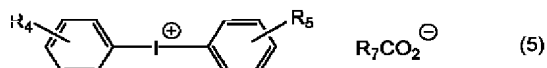
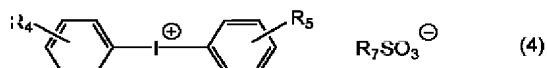
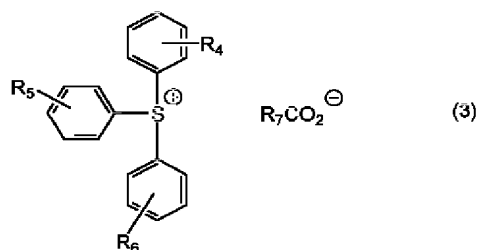
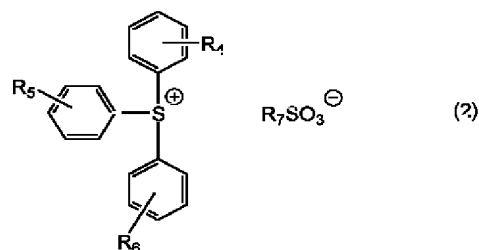
【化4】



【0009】一般式(1)中、 R_1 、 R_2 は、炭素数1から16の置換基を有していても良いアルキル基、分岐アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、置換基を有していても良いアリール基、ヘテロアリール基、シアノ基、を表す。また、 R_1 と R_2 は、炭素数2から8の置換基を有していても良いアルキレン鎖、アルケニレン鎖、アルキニリン鎖、または、置換基を有していても良いフェニレン、フリーレン、チエニレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N-$ 、 $-C=O-$ を含む連結鎖を介して、別の一般式(1)で表される化合物の R_1 または R_2 と結合されていても良い。 R_3 は炭素数1～16個の置換基を有していても良いアルキル基、分岐アルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。

【0010】

【化5】

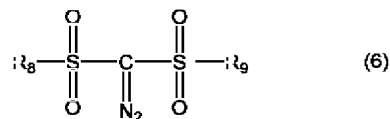


【0011】一般式(2)～(5)中、 $R_4 \sim R_6$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表す。 R_7 は、炭素数3から16の置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。

【0012】(2) 更に下記一般式(6)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする前記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】

【化6】



【0014】一般式(6)中、 R_8 、 R_9 は、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0016】(a) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、((a)の樹脂)

【0017】本発明における酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)を有する樹脂は、モノマーを重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、酸分解

性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。

【0018】酸分解性基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸分解性基を有する樹脂である。この内、酸分解性基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

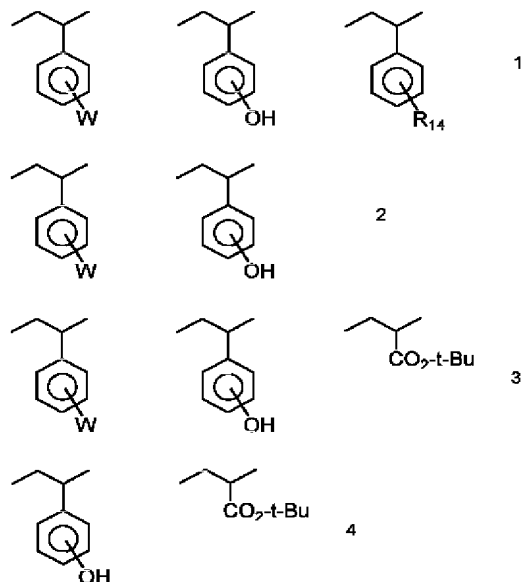
【0019】次に、酸分解性基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に—OHもしくは—COOH、好ましくは—R⁰—COOHもしくは—Ar—OH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。ここで、—R⁰—は置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、—Ar—は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族基を表す。

【0020】本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン（これらを総称してヒドロキシスチレンと言う）、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ- α -メチルスチレン（これらを総称してヒドロキシ- α -メチルスチレンと言う）に相当する繰返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- α -メチルスチレン以外のモノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類、アルキルスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、 α -メチルスチレンがより好ましい。

【0021】本発明において、(a)の樹脂としては、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であれば、何れでもよいが、例えば下記に示されるようなものが挙げられる。

【0022】

【化7】

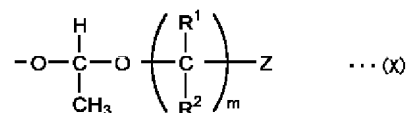


【0023】上記式中、Wは酸分解性基を表す。R¹⁴は酸安定基を表す。

【0024】Wの酸分解性基としては、下記一般式(X)で表される基、下記一般式(X1)で表される基、下記一般式(X2)で表される基、下記一般式(X3)で表される基等が挙げられるが、下記一般式(X)で示される基が好ましい。

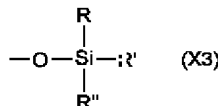
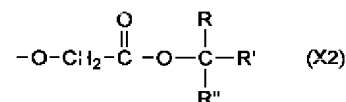
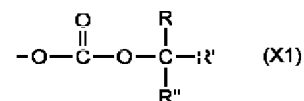
【0025】

【化8】



【0026】

【化9】



【0027】一般式(X)中、R¹、R²は同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基を表す。Zは置換基を有していてもよい、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基を表す。mは1~20の整数を表す。一般式(X1)~(X3)におけるR、R'、R''は、同一でも異なってもよく、炭素数1~12の置換基を

有していてもよいアルキル基を表す。また、R'とR''は互いに結合して、3～12員環を形成していてもよい。

【0028】一般式(X)におけるR¹、R²は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基を表す。

【0029】R¹、R²におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよいが、直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、i-ノニル基、t-デカノイル基等が挙げられる。

【0030】R¹、R²におけるシクロアルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは3～20であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、テトラシクロドデカニル基等が挙げられる。

【0031】一般式(X)におけるZは、置換基を有していてもよい、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基を表す。Zのアルキル基としては、炭素数1～10であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、t-ノニル基、n-デカニル基、i-デカニル基、t-デカニル基等を挙げることができる。

【0032】Zのシクロアルキル基としては、炭素数3～8であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0033】一般式(X1)～(X3)におけるR、R'、R''は、同一でも異なってもよく、炭素数1～12の置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R、R'、R''におけるアルキル基としては、炭素数1

～12であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、t-ノニル基、n-デカニル基、i-デカニル基、t-デカニル基等を挙げることができる。

【0034】また、上記基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、上記のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロボキシ基、ヒドロキシプロボキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。これらの置換基は更に置換基を有していてもよい。

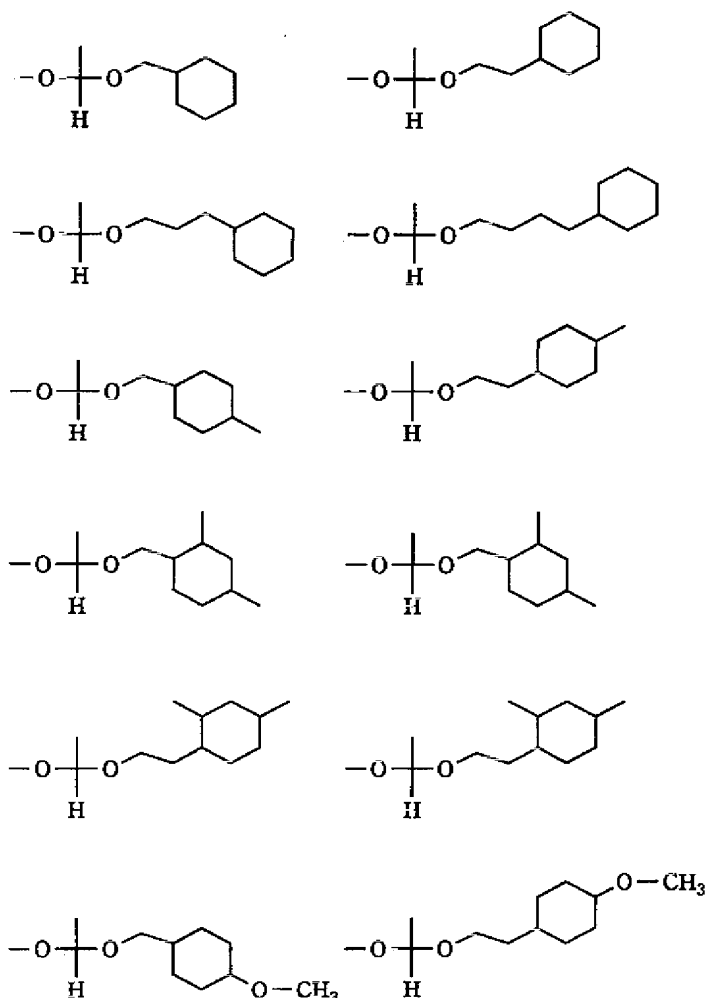
【0035】R¹⁴における酸の作用により分解しない基(酸安定基という)としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。R¹⁴の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましい。

【0036】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロボキシ基、ヒドロキシプロボキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基が好ましい。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2～7個のものが好ましい。

【0037】一般式(X)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0038】

【化10】



【0039】本発明における（a）の樹脂としては、酸の作用によりアルカリ現像性が增大する樹脂であれば何れでもよいが、上記一般式（X）で示される基を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂（以下一般式（X）で示される基を有する樹脂ともいう）が好ましく挙げられる。

【0040】本発明では、このような樹脂中における一般式(X)で示される基を有する繰返し単位(構造単位)の含有量としては、全繰返し単位に対して5モル%~50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~30モル%である。

【0041】本発明において一般式(X)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(X)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

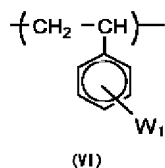
【0042】上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような

塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルはトブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

【0043】(a)の樹脂において、一般式(X)で表される基を有する繰返し単位としては、下記一般式(VI)で示される構造単位を挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

【化1 1】

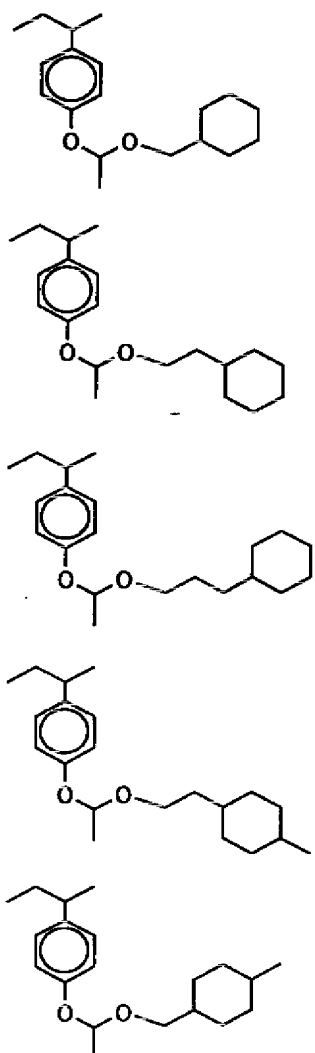


【0045】一般式 (VI) における置換基 W_1 は、上記一般式 (X) で示される基を表す。

【0046】このような一般式 (VI) で示される構造単位の具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

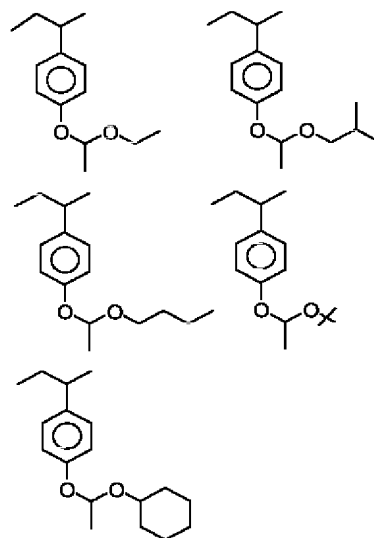
【0047】

【化12】



【0048】

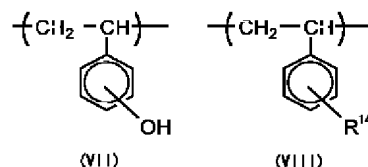
【化13】



【0049】一般式 (VI) と共重合できる好ましい繰返し単位としては、下記一般式 (VII)、下記一般式 (VIII) で表される構造単位を挙げることができる。前述の構造単位を樹脂に含有させることにより、該樹脂が酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を制御することができる。また、この構造単位を導入することによって矩形性の優れたプロファイルを達成できる。さらには、一般式 (VI) で表される構造単位の量を調整するのに有効である。

【0050】

【化14】



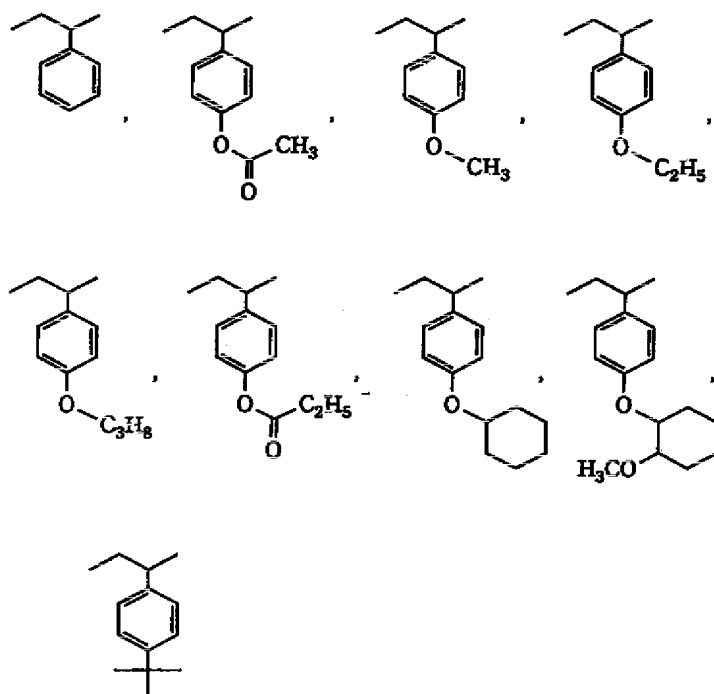
【0051】 R^{14} における酸の作用により分解しない基（酸安定基という）としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。 R^{14} の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましい。

【0052】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基が好ましい。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2～7個のものが好ましい。

【0053】このような一般式 (VIII) で示される構造単位の重合性モノマーの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

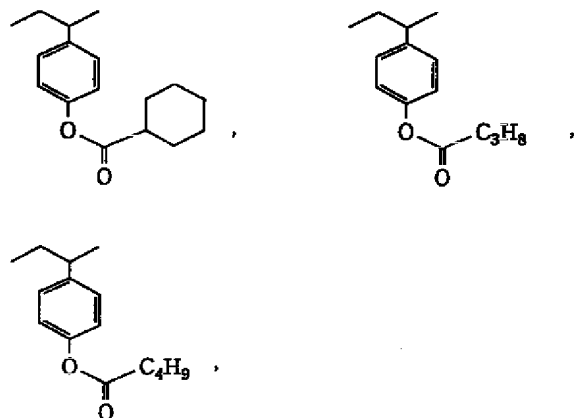
【0054】

【化15】



【0055】

【化16】



【0056】これら一般式 (VII)、又は一般式 (VIII)

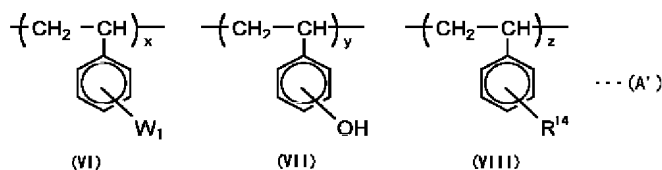
で示される構造単位を含む樹脂は、フェノール樹脂あるいは、そのモノマーへ、塩基存在下で酸無水物と反応させることにより、あるいは塩基存在下対応するハライドと反応させることなどにより得ることができる。

【0057】本発明の (a) の樹脂としては、前記一般式 (VI)、一般式 (VII) からなるもの、前記一般式 (VI)、前記一般式 (VII)、前記一般式 (VIII) からなるもの、一般式 (VI)、一般式 (VII) とメープチルアクリレートからなるもの等を挙げることができる。

【0058】尚、本発明の (a) の樹脂としては、下記に示す上記の一般式 (VI)、一般式 (VII)、一般式 (VIII) からなるもの (樹脂 (A')) を含むブレンドが好ましい。

【0059】

【化17】



【0060】一般式 (VI) ~ (VIII) 中、 R^{14} は前記酸安定基を表す。 W_1 は前記一般式 (X) で示される基を表す。 x 、 y は 1 ~ 100、 z は 0 ~ 100、但し $x + y + z = 100$

【0061】前記一般式 (VI)、一般式 (VII) からなる本発明の (a) の樹脂において、一般式 (VI) で表される繰り返し単位の含有比率は、10モル%以上45モ

ル%以下、好ましくは15モル%以上40モル%以下である。

【0062】前記一般式 (VI)、一般式 (VII) とメープチルアクリレートからなる樹脂における各繰り返し単位の含有比率は、一般式 (VI) が0モル%以上20モル%以下でメープチルアクリレートが5モル%以上25モル%以下、好ましくは、一般式 (VI) が5モル%以上2

0モル%以下で、*m*-ブチルアクリレートが10モル%以上20モル%以下である。

【0063】本発明において、(a)の樹脂が含有していてもよい樹脂(A')の*x*、*y*、*z*比は下記条件を満足することが好ましい。

【0064】*z* = 0の場合

$0.05 < x / (x + y) < 0.50$ 、より好ましくは $0.1 < x / (x + y) < 0.45$

z > 0の場合

① $0.05 < x / (x + y + z) < 0.35$ 、

② $0.005 < z / (x + y + z) < 0.25$ 、

③ $x \geq z$ 、

④ $0.5 < x / (x + z) < 0.95$

より好ましくは

① $0.1 < x / (x + y + z) < 0.25$ 、

② $0.01 < z / (x + y + z) < 0.15$ 、

③ $x \geq z$ 、

④ $0.5 < x / (x + y) < 0.85$

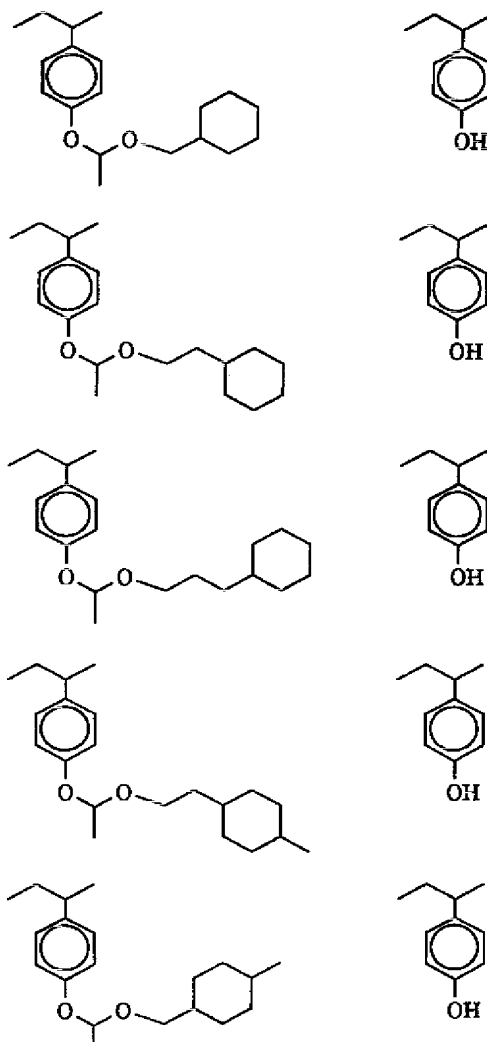
【0065】本発明の樹脂は上記条件を満足することにより、プロファイルの矩形性が向上し、特に現像欠陥がさらに改善される。

【0066】一般式(VI)、一般式(VII)又は一般式(VIII)で示される繰返し構造単位、又は他の重合性モノマーからの繰返し構造単位は、各々一種、又は二種以上を組み合わせ、樹脂中に存在させてもよい。また本発明のポジ型フォトレジスト組成物に含有される樹脂(a)は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよい。

【0067】このような本発明の(a)の樹脂の具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

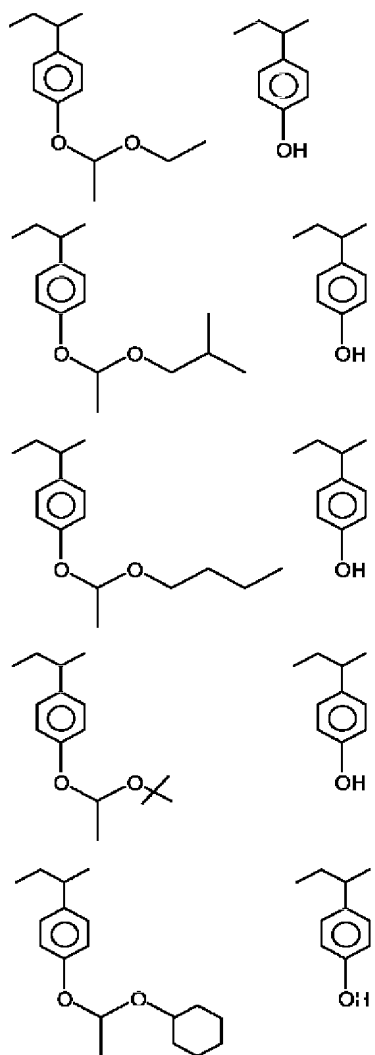
【0068】

【化18】



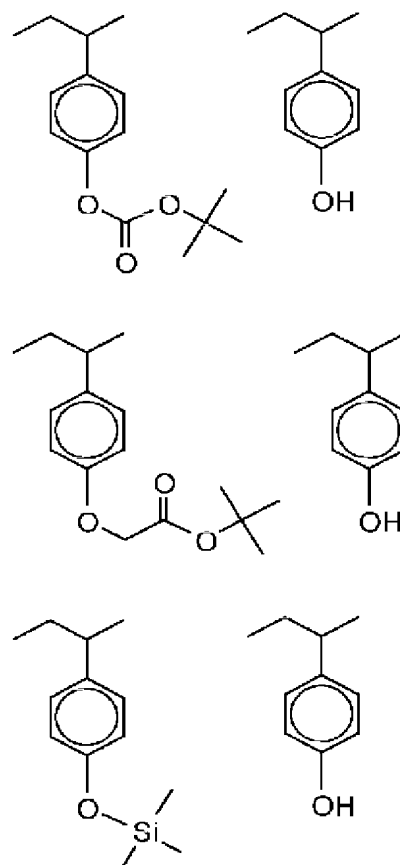
【0069】

【化19】



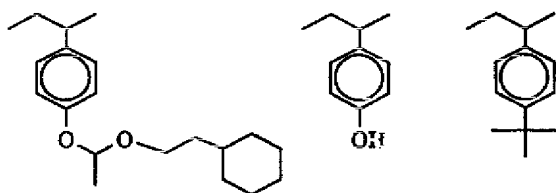
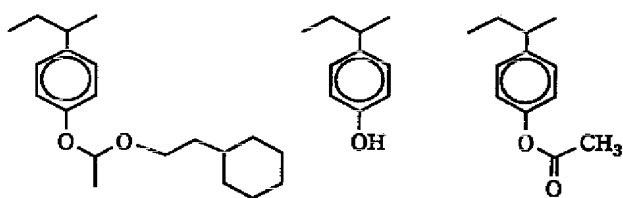
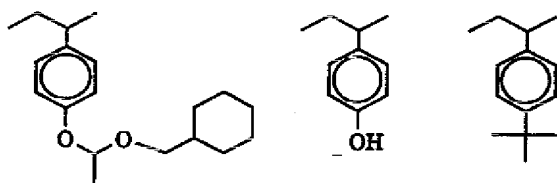
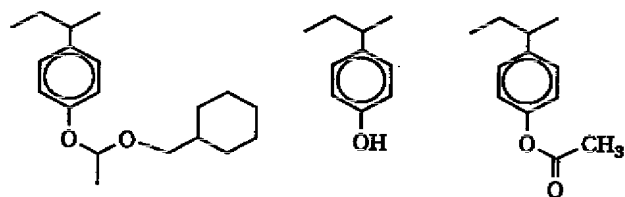
【0070】

【化20】



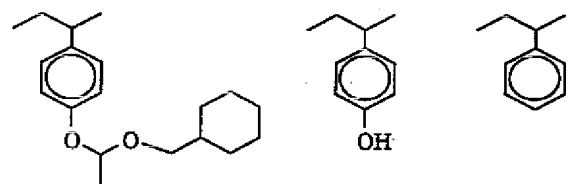
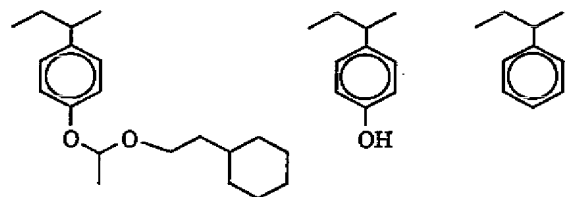
【0071】

【化21】



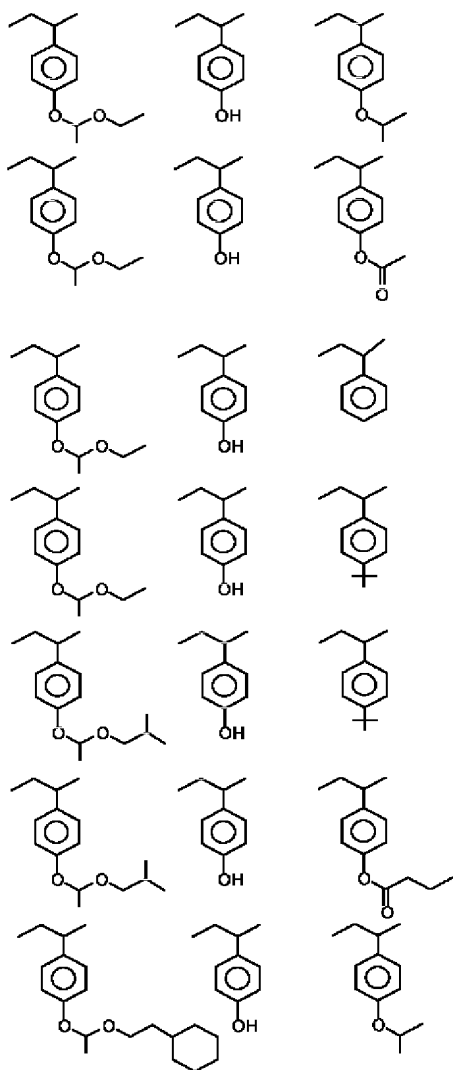
【0072】

【化22】



【0073】

【化23】



【0074】上記樹脂(a)の分子量は、重量平均(M_w:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000~200,000であり、より好ましくは5,000~70,000である。また、分散度(M_w/M_n)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~3.5、特に好ましくは1.0~3.0であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

【0075】上記樹脂(a)のポジ型フォトレジスト組成物中(塗布溶媒を除く)の含有量は、好ましくは50~99重量%、更に好ましくは75~98重量%である。

【0076】(b) 上記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、上記一般式(2)~(5)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種(「光酸発生剤」ともいう)

【0077】上記一般式(1)中、R₁、R₂は、炭素数

1から16の置換基を有していても良いアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、置換基を有していても良いアリール基、ヘテロアリール基、シアノ基、を表す。また、R₁とR₂は、炭素数2から8の置換基を有していても良いアルキレン鎖、アルケニレン鎖、アルキニリン鎖、または、置換基を有していても良いフェニレン、フリーレン、チエニレン、-O-、-S-、-N-、-CO-を含む連結鎖を介して、別の一般式(1)で表される化合物のR₁またはR₂と結合されていても良い。即ち、一般式

(1)で表される化合物は、オキシムスルホネート構造が連結鎖を介して2つ又は3つ有するものも包含する。R₃は炭素数1~16個の置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有していても良いアリール基を表す。

【0078】R₁、R₂、R₃における炭素数1~16個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、i-オクチル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基等のアルキル基、トリフルオロメチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロt-ブチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロウンデシル基、1,1-ビストリフルオロメチルエチル基、等が挙げられる。

【0079】R₁、R₂におけるアルケニル基としては、アリル基、メタリル基、ビニル基、メチルアリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、1,3-ペンタジエニル基、5-ヘキセニル基、2-オキソ-3-ペンテニル基、デカペンタエニル基、7-オクテニル基等が挙げられる。

【0080】R₁、R₂におけるアルキニル基としては、エチニル基、プロパルギル基、2-ブチニル基、4-ヘキシニル基、2-オクチニル基、フェニルエチニル基、シクロヘキシルエチニル基等が挙げられる。

【0081】R₁、R₂、R₃におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。

【0082】R₁、R₂におけるシクロアルケニル基としては、シクロブテニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基、ビスシクロ[4.2.4]ドデカ-3,7-ジエン-5-イル基等が挙げられる。

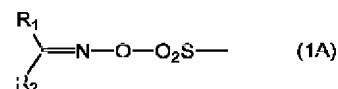
【0083】R₁、R₂、R₃におけるアリール基としては、置換基を有していてもよい、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような炭素数6~14個のものが挙げられる。

【0084】上記の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、溴素原子)、シアノ基、ヒドロキシ基、

カルボキシ基、ニトロ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アラルキル基、下記一般式 (1A) で示される基等が挙げられる。ここでアルキル基、シクロアルキル基は上記で挙げたものと同義である。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、フリル基、チエニル基などが挙げられる。

【0085】

【化24】

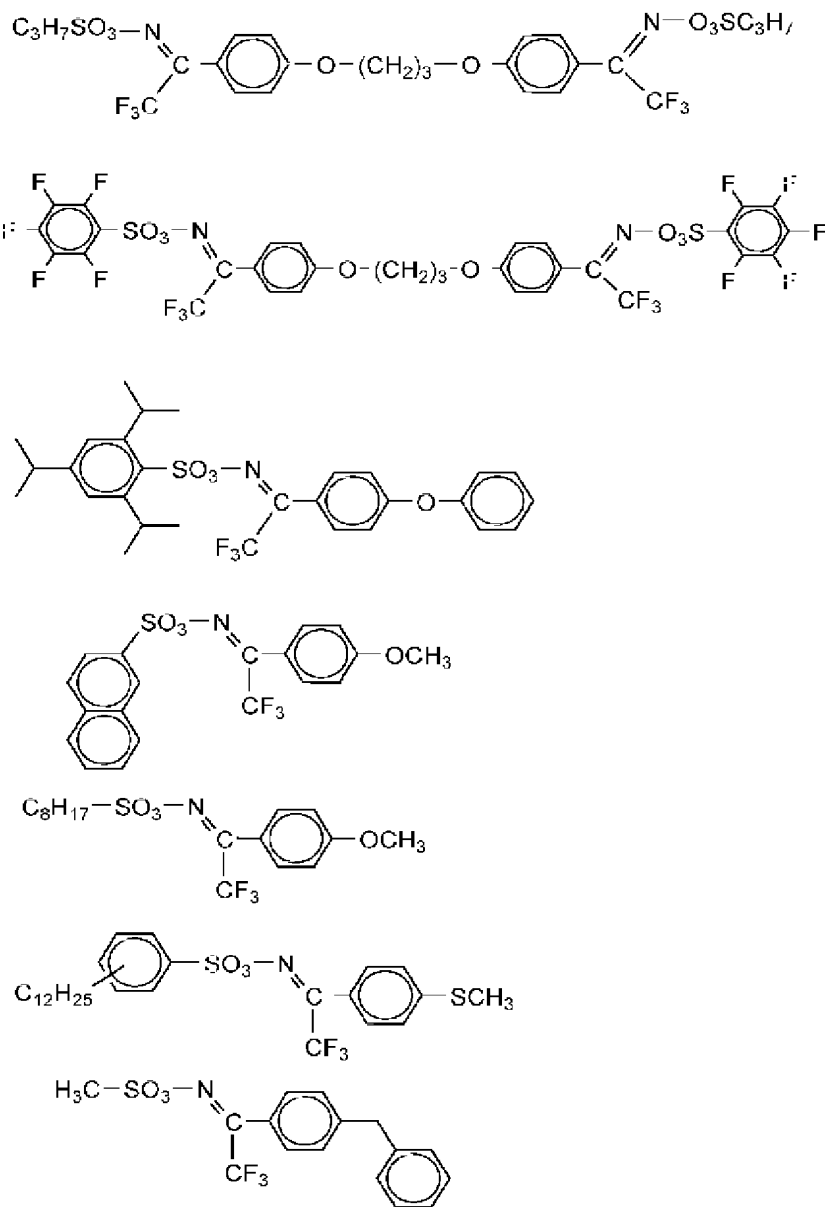


【0086】上記式中、 $R_1 \sim R_2$ は、前記一般式 (1) 中の $R_1 \sim R_2$ と同義である。

【0087】一般式 (1) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

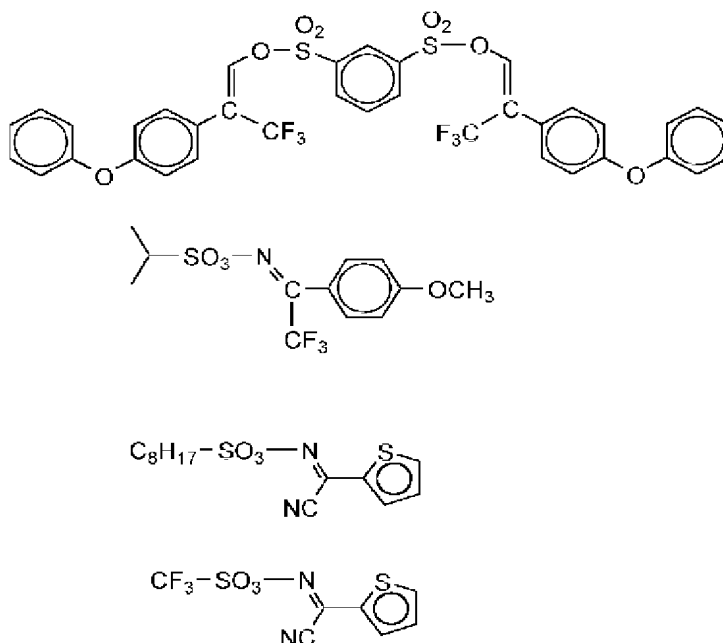
【0088】

【化25】



【0089】

【化26】



【0090】上記一般式(2)～(5)中、R₄～R₆は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表す。R⁷は、炭素数3～16個の置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。

【0091】上記一般式(2)～(5)中、R₄～R₆におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。R₄～R₆におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。

【0092】R₄～R₆におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。R₄～R₆におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0093】R⁷における炭素数3～16個のアルキル基としては、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、*n*-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基の、ア

ルキル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ α -ブチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロウンデシル基、1, 1-ビストリフルオロメチルエチル基、等が挙げられる。

【0094】R⁷におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基、シクロデカニル基のような炭素数3～16個のものが挙げられる。

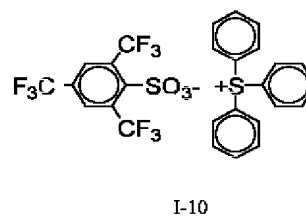
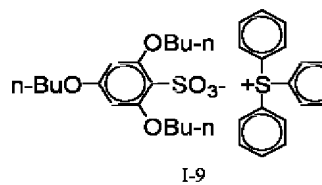
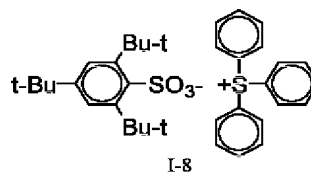
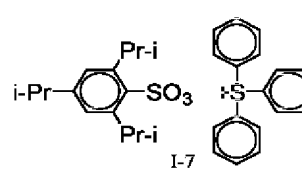
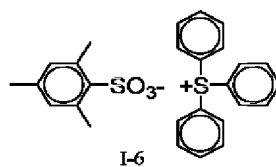
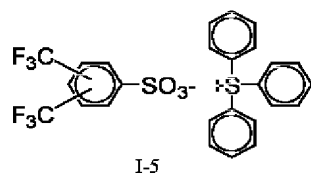
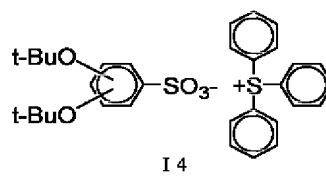
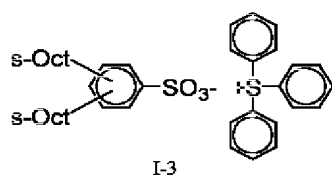
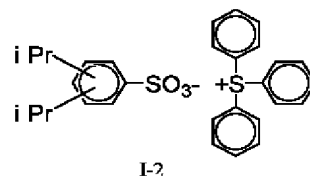
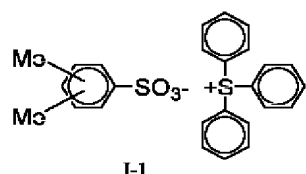
【0095】R⁷におけるアリール基としては、置換基を有していてもよい、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような炭素数6～14個のものが挙げられる。

【0096】上記の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等が挙げられる。ここでアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基は上記で挙げたものと同義である。

【0097】一般式(2)～一般式(5)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

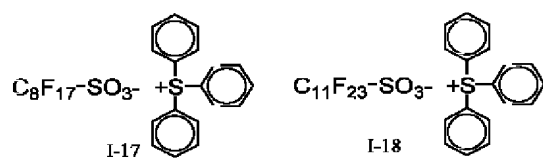
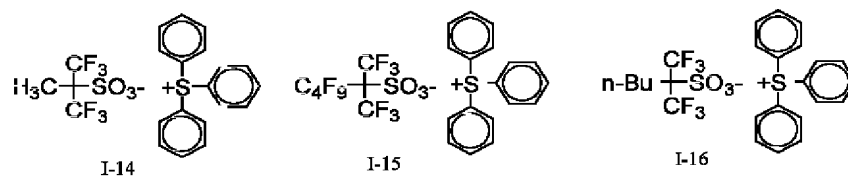
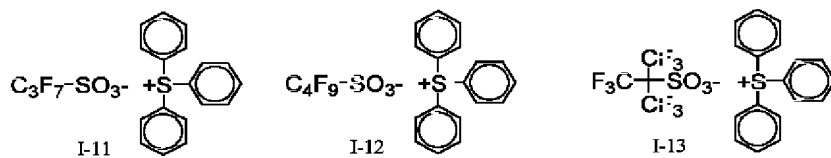
【0098】

【化27】



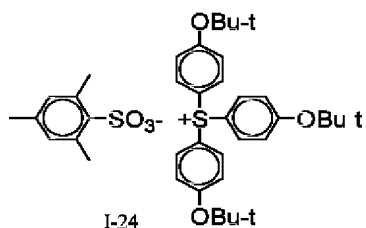
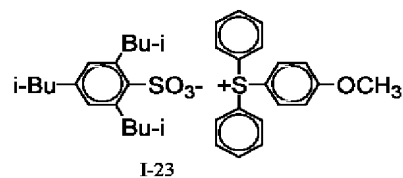
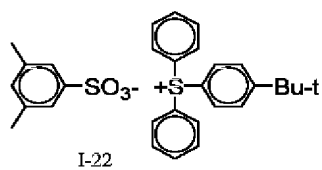
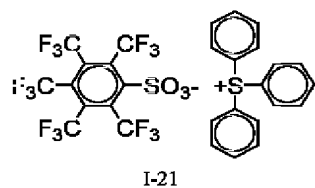
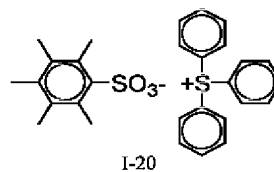
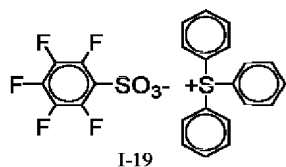
【 0099 】

【 化 28 】



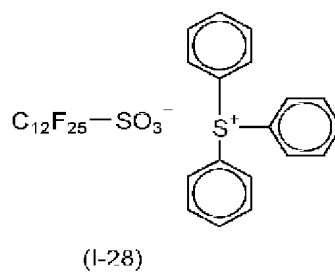
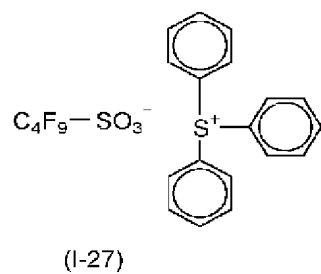
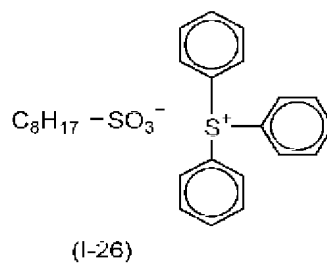
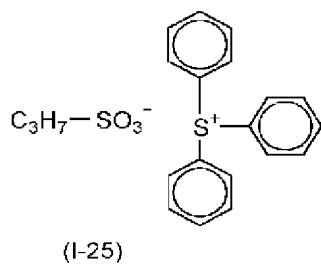
【0100】

【化29】

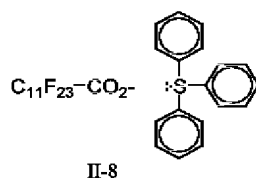
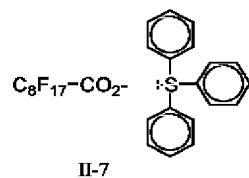
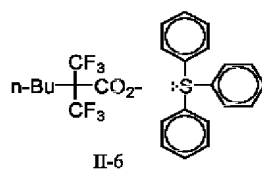
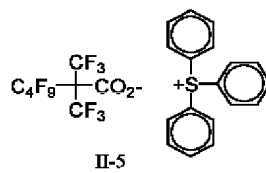
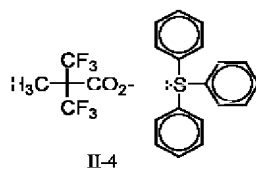
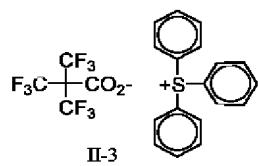
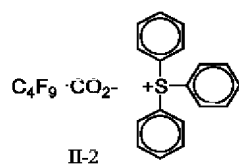
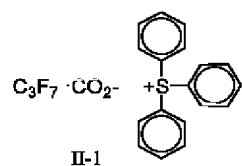


【0101】

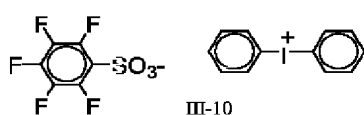
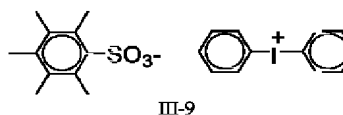
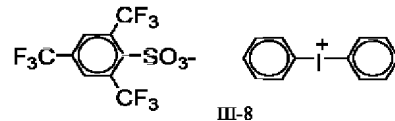
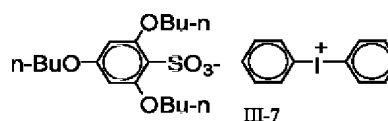
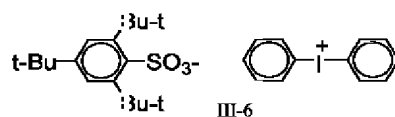
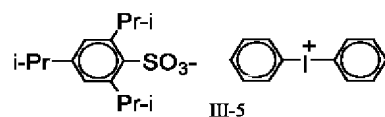
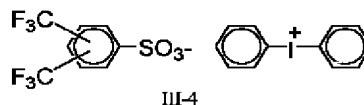
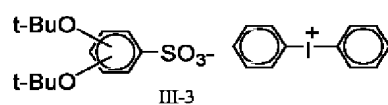
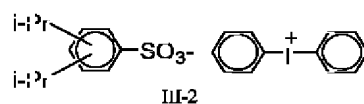
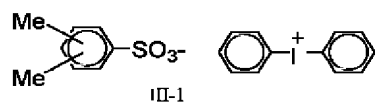
【化30】



【 0 1 0 2 】
【 化 3 1 】

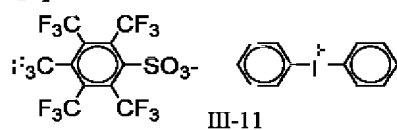


【 0 1 0 3 】
【 化 3 2 】



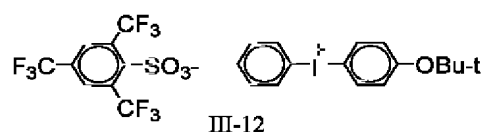
【0104】

【化33】



【0105】

【化34】

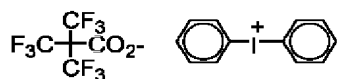




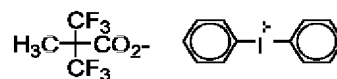
IV-1



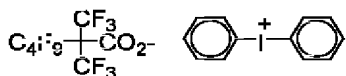
IV-2



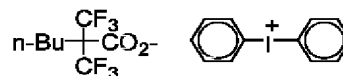
IV-3



IV-4



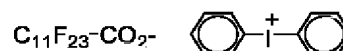
IV-5



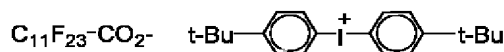
IV-6



IV-7



IV-8



IV-9

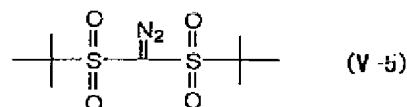
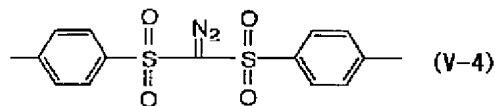
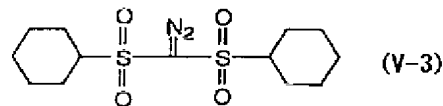
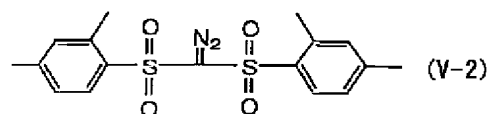
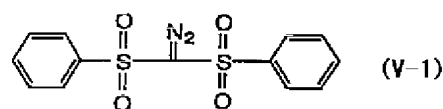
【0106】上記一般式(6)中、 R_8 、 R_9 において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。 R_8 、 R_9 におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。 R_8 、 R_9 におけるアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有していてもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。

【0107】上記の R_8 、 R_9 におけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、酸素原子)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等が挙げられる。ここでアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基は上記で挙げたものと同義である。

【0108】一般式(6)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0109】

【化35】



【0110】上記(b)成分である、一般式(1)で表される化合物は、例えばS.R.Sandler & W.Karo, Organic functional group preparations, Vol.3, Academic Press)に記載された、例えば、ケトン類とヒドロキシルアミン又はその塩との反応、若しくは、「活性」メチレン基を亜硝酸又は重硝酸アルキルによりニトロソ化することにより合成されるオキシム化合物と、所望の酸ハロゲン化物との反応により得る事ができる。

【0111】上記(b)成分である、一般式(2)で表

される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。一般式(4)で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。

【0112】また、一般式(6)で表される化合物は、例えば、特許第3024621号に開示されている、ビススルホニルメタンをトルエンスルホニルアジドでジアゾ化する方法で合成することができる。

【0113】本発明では、(b)成分として、上記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、上記一般式(2)～(5)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種を含有する。

【0114】(b)成分において、上記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、上記一般式(2)～(5)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種の使用量は、モル比(上記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物／上記一般式(2)～(5)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種)で、通常90/10～15/85、好ましくは80/20～20/80、更に好ましくは70/30～35/65である。

【0115】また、(b)成分において、上記一般式(6)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が含有される場合は、上記一般式(6)

で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の添加量は、全光酸発生剤中、20～85モル%、好ましくは20～70モル%、更に好ましくは30～65モル%である。

【0116】上記一般式(1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準として、0.5～7重量%、好ましくは0.5～5重量%、更に好ましくは1～4重量%である。

【0117】上記一般式(2)～(5)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の群から選択される少なくとも1種の添加量は、組成物中の固形分を基準として、0.1～6重量%、好ましくは0.2～4重量%、更に好ましくは0.5～3重量%である。

【0118】上記一般式(6)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準として、0.5～7重量%、好ましくは0.5～5重量%、更に好ましくは1～4重量%である。

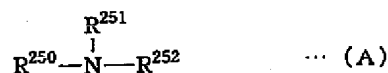
【0119】これらの(b)光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは1～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス(特にベーク)マージンが狭くなり好ましくない。

【0120】本発明においては、成分(b)として、上記一般式(1)～一般式(6)で表される化合物とともに、他の放射線又は活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。

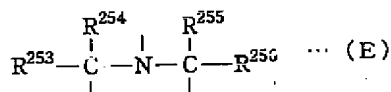
【0121】本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性が更に向上し、かつPEDによる線巾変化が更に少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0122】

【化36】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシルアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

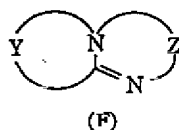


(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0123】更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物(環状アミン化合物ともいう)あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。環状アミン化合物としては、多環構造であることがより好ましい。環状アミン化合物の好ましい具体例としては、下記一般式(F)で表される化合物が挙げられる。

【0124】

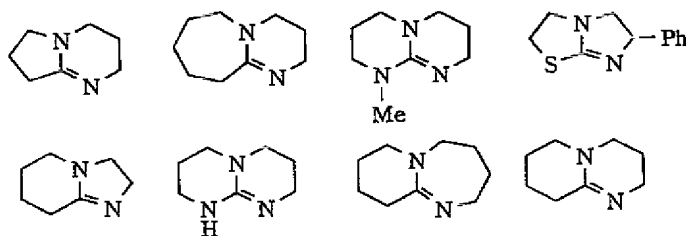
【化37】



【0125】式(F)中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(F)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0126】

【化38】



【0127】上記の中でも、1、8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ-7-エン、1、5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ-5-エンが特に好ましい。

【0128】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ま

しくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピ

リジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアミン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラズリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0129】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラズリン、3-ピラズリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0130】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、ポジ型フォトレジスト組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0131】本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0132】本発明のポジ型フォトレジスト組成物に

は、界面活性剤を含有することが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の中でも、フッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗布性、現像欠陥低減の点で好ましい。

【0133】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常0.01重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0134】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学増幅型ポジレジストをi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントロン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フ

ェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、1,2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノ、3,3'-カルボニル-ビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0135】現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0136】本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0137】上記化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0138】本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルア

ミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

【0139】

【実施例】以下、本発明によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0140】合成例1〔樹脂の合成例〕

樹脂の合成は、アセタール化に関してはビニルエーテルを用いる方法、アルコールとアルキルビニルエーテルを用いたアセタール交換法のいずれを用いても合成することが出来る。また、効率よく、また安定的に合成するため、以下に示すような脱水共沸法が好ましく用いることが出来る。ただし、これら合成法は一例であって、これらに限定されることはない。

【0141】(1)(樹脂1の合成)

日本曹達製VP8000(1800g)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(8200g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、シクロヘキサンエタノール(576.2g)にピリジニウム-p-トルエンスルホネート(9.0g)を加え溶解した溶液を、反応液に添加し、さらに、 α -ブチルビニルエーテル(450.2g)を添加、室温にて5時間攪拌した。反応液に水(3.6リットル)と酢酸エチル(7.2リットル)を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂(樹脂1)(30%PGMEA溶液)を得た。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーのMwは11000、Mw/Mnは1.10であった。

【0142】(2)(樹脂2の合成)

日本曹達製VP15000(100g)とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)(400g)をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなった

ことを確認した後、エチルビニルエーテル（25.0 g）とp-トルエンスルホン酸（0.02 g）を添加、室温にて1時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン（0.03 g）を添加、反応を停止させ、水（400 ml）と酢酸エチル（800 ml）を添加、分液し、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂（樹脂2）（30%PGMEA溶液）を得た。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーのMwは18000、Mw/Mnは1.12であった。

【0143】（3）（樹脂3の合成）

ポリ（p-ヒドロキシスチレン）16.2 gと塩化イソピロピルをアセトン100 ml中で溶解し、トリエチルアミン1.8 gを反応液に添加し、50～55℃で5時間攪拌した。反応溶液を1000 mlの水に移し、上層をデカンテーションにより除去した。得られた粘性の樹脂物質を75 mlのアセトン中で溶解させて、その溶液を水500 ml中に移した。その沈殿したゴム状の樹脂を減圧下で乾燥させ、ポリ（p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン）15.4 gを白色粉末として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン構造単位とp-イソプロポキシスチレン構造単位の比は、¹H-NMRにより90:10であった。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーの重量平均分子量Mwは15500、分子量分布Mw/Mnは1.12であった。上記のポリ（p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン）15.0 gとエチルビニルエーテル3.0 gを酢酸エチル150 mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸をその中に添加して、その後室温で6時間攪拌して、反応を進行させた。反応後、合成生成物をトリエチルアミンで中和し、濃縮した。その粘性の油性残留物を100 mlのアセトンに溶解し、さらに沈殿させるために3000 mlの水中に移した。その沈殿させたポリマーをろ過し、水洗し、減圧乾燥させて、ポリ（p-1-エトキシエトキ

〔合成例4-3〕

合成例4-2で得られたアルカリ可溶性樹脂R-2

アロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）80 mlをフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、合成例4-1で得られたビニルエーテルX-1を5.0 gとp-トルエンスルホン酸35 mgを加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチルアミンを添加して反応を終了した。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂（樹脂4）を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は110

シスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-イソプロポキシスチレン）16.2 gを白色粉末として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン構造単位、p-ヒドロキシスチレン構造単位及びp-イソプロポキシスチレン構造単位の比は、¹H-NMRにより30:60:10であった。また、ポリスチレン基準のGPC測定により、得られたポリマーのMwは18000、Mw/Mnは1.12であった。

【0144】（4）（樹脂4の合成）

〔合成例4-1 ビニルエーテルの合成〕シクロヘキシルエチルアルコール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへ酢酸水銀を添加して室温にて12時間攪拌した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるシクロヘキシルエチルビニルエーテル（X-1）を得た。

〔合成例4-2〕常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー39.6 g（0.225モル）及びt-Buスチレンモノマー4 g（0.025モル）をテトラヒドロフラン100 mlに溶解した。窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.033 gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200 mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン150 mlに溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5 Lの超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200 mlに溶解し、5 Lの超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ（p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルスチレン）共重合体アルカリ可溶性樹脂R-2を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は9600であった。

20 g
00であった。

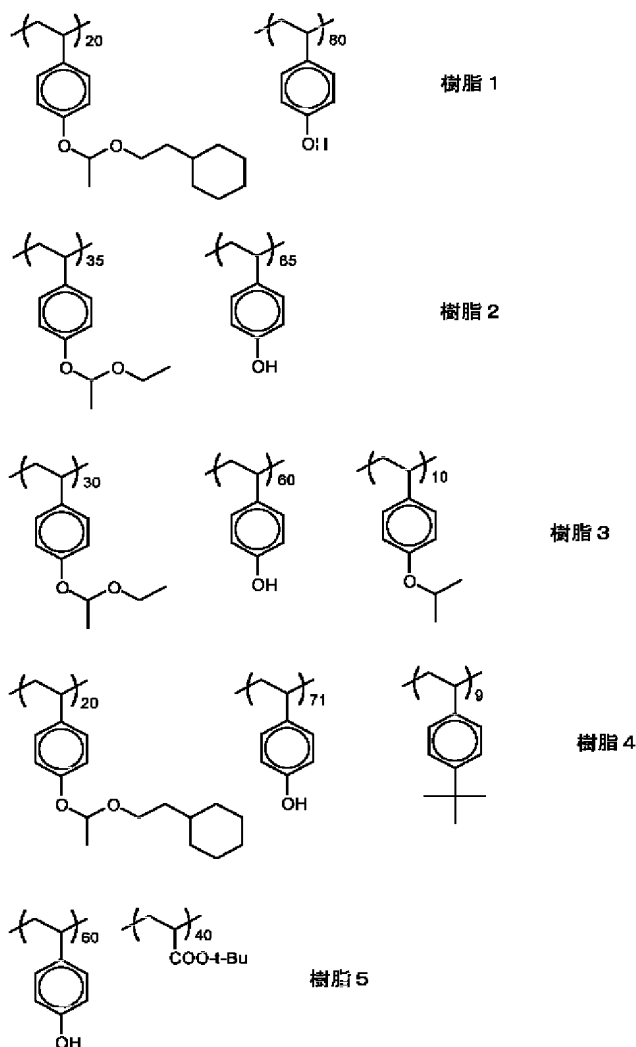
【0145】（5）（樹脂5の合成）

Triquest社製の、60モル%のP-ヒドロキシスチレン/40モル%のアクリル酸-t-Bu共重合樹脂を使用した。重量平均分子量は8500であった。

【0146】上記の樹脂1～5の構造を以下に示す。尚、以下に示した樹脂中の繰り返し単位の比率はモル比で示してある。

【0147】

【化39】



【0148】合成例2〔光酸発生剤の合成例〕

(1) (PAG1の合成)

PAG1は、特開2000-314956号の実施例86に記載の化合物を使用した。

(2) (PAG2の合成)

PAG2は、特表2000-517067号の例9に記載の化合物を使用した。

【0149】(3) トリフェニルスルホニウム-2, 4, 6-(トリイソプロピル)フェニルスルホネート化合物(PAG3)の合成

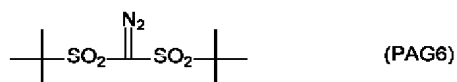
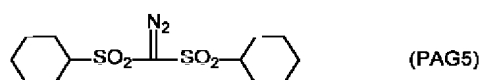
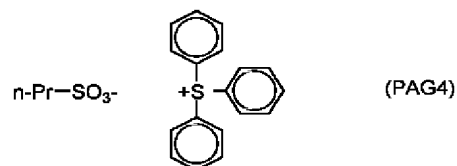
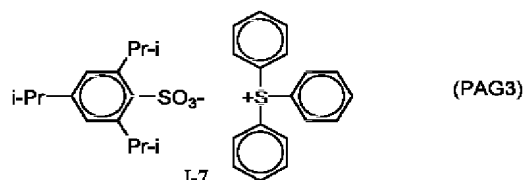
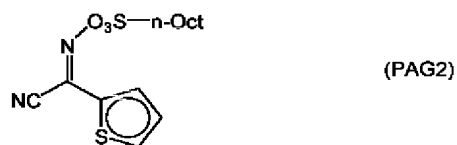
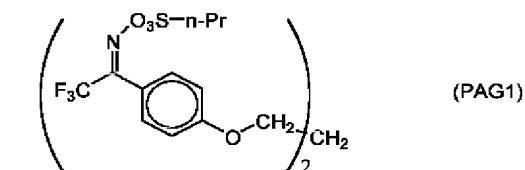
トリフェニルスルホニウムヨージド17.5gをメタノール300mlに溶解し、これに酸化銀10.9gを加えて、室温にて4時間攪拌し、反応液をフィルター沅過した。一方、2, 4, 6-(トリイソプロピル)ベンゼンスルホニルクロリド14.7gをメタノール100mlと水100mlの混合液に溶解し、氷冷下で10%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)のメタノール溶液を滴下、さらに50℃にて1時間反応後、放冷した。そこへ、塩酸を加えて系を酸性にした後、先に示した反応液に添加し、室温にて攪拌した。その後、

反応液を濃縮し、クロロホルムを加えTMAHで2回、水で2回洗浄した後、残渣を濃縮した。得られた固体をジイソプロピルエーテル/酢酸エチルにて再結晶することにより目的物(PAG3)を22g得た。同様に、各種化合物を得た。

【0150】上記のPAG1~6の構造を以下に示す。

【0151】

【化40】



【0152】実施例1～16、比較例1～4
表1に記載した各成分を表1に記載の重量比で、総重量

比が12%になるようにPGMEA溶剤で溶解し、0.1μmのマイクロフィルターでろ過し、ポジ型フォトリソを調製した。得られたレジスト液をスピンコーター（東京エレクトロン製Mark8）を利用して、日産化学社製有機BARC（DUV42）を100nm塗膜形成したシリコンウエハー上に塗布し、90℃で90秒間乾燥し、0.5μmのレジスト膜を形成した。前記レジスト膜を6%透過率のハーフトーン位相シフトマスクを介し、キャノン製FPA-3000EX5を用いたKrFエキシマレーザー光で（波長248nm、NA0.63、σ0.5）パターン露光を行った。露光後110℃で90秒間加熱処理を行い、2.38%のTMAH水溶液で現像、続いてリンス後、スピン乾燥を行い、レジストパターンを得た。

【0153】（解像力の評価方法）Duty比1：1のマスクサイズ1.1μmのコンタクトホールが0.18μmとなる露光量において、解像する最小マスク寸法を解像力とした。

【0154】（粗密寸法差の評価方法）Duty比1：1のマスクサイズ1.1μmのコンタクトホールが0.18μmとなる露光量において、Duty比1：1と1：10のコンタクト寸法の差を、日立社製測長SEM：S-8840により測長した。

【0155】（PED安定性の評価方法）Duty比1：1のマスクサイズ1.1μmのコンタクトホールが0.18μmとなる露光量において、露光後、速やかにPEB処理したウエハー上のコンタクト寸法と、2時間後のPEB処理したウエハー上のコンタクト寸法との差を、日立社製測長SEM：S-8840により測長した。これらの結果を下記表1に示す。

【0156】

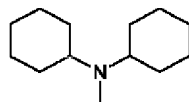
【表1】

表1.

実施例	樹脂	光酸発生剤 A(オキシムスル ホート)	光酸発生剤 B(オキムスル ホート)	光酸発生剤 C(シアノンス ルホート)	解像力 (μm)	粗密寸法差 (μm)	PED安定性 $\Delta\text{CD}(2\text{r-0h})/\text{CD}_1$
1	樹脂1 96.8重量部	PAG-1 1.5重量部	PAG-4 1.5重量部		1.05	0.025	0.06
2	樹脂2 96.8重量部	PAG-1 2.0重量部	PAG-3 1.0重量部		1.00	0.019	0.00
3	樹脂2 96.8重量部	PAG-1 2.0重量部	PAG-4 1.0重量部		1.05	0.020	0.04
4	樹脂2 96.8重量部	PAG-2 1.0重量部	PAG-4 2.0重量部		1.05	0.020	0.04
5	樹脂2 96.8重量部	PAG-1 1.0重量部	PAG-3 1.0重量部	PAG-5 2.0重量部	1.00	0.015	0.01
6	樹脂2 96.8重量部	PAG-1 1.0重量部	PAG-4 1.0重量部	PAG-6 1.0重量部	1.00	0.016	0.03
7	樹脂2/樹脂3 50/50 96.8重量部	PAG-1 2.0重量部	PAG-3 1.0重量部		1.05	0.022	0.02
8	樹脂2/樹脂4 60/40 96.8重量部	PAG-1 2.0重量部	PAG-3 1.0重量部		1.00	0.018	0.00
9	樹脂3 94.8重量部	PAG-1 4.0重量部	PAG-3 1.0重量部		1.05	0.021	0.01
10	樹脂4 95.8重量部	PAG-1 2.0重量部	PAG-3 2.0重量部		1.00	0.021	0.01
11	樹脂4 97.8重量部	PAG-1 1.0重量部	PAG-4 1.0重量部		1.05	0.019	0.02
12	樹脂4 97.3重量部	PAG-2 1.0重量部	PAG-4 1.5重量部		1.05	0.019	0.02
13	樹脂4 95.8重量部	PAG-1 1.0重量部	PAG-3 1.0重量部	PAG-5 2.0重量部	1.00	0.016	0.01
14	樹脂4 95.8重量部	PAG-2 1.0重量部	PAG-4 2.0重量部	PAG-6 2.0重量部	1.00	0.018	0.01
15	樹脂5 95.8重量部	PAG-1 3.0重量部	PAG-3 1.0重量部		1.05	0.020	-0.02
16	樹脂5 94.8重量部	PAG-2 1.0重量部	PAG-3 4.0重量部		1.05	0.020	0.01
比較例1	樹脂2 93.8重量部	PAG-1 2.0重量部			1.10	0.030	0.05
比較例2	樹脂2 96.8重量部	PAG-1 3.0重量部			1.10	0.050	0.02
比較例3	樹脂2 96.8重量部	PAG-2 3.0重量部			1.10	0.052	0.03
比較例4	樹脂2 96.8重量部		PAG-4 3.0重量部		1.00	0.022	0.11

【0157】尚、実施例及び比較例の全てのレジストに、添加剤として下記の化合物を0.2重量部使用した。

【0158】
【化41】



【0159】上記表1に示すように、本発明の組成物は、比較例に比べて解像力、粗密寸法差及びPED安定性が優れていることが判る。

【0160】

【発明の効果】本発明によれば、解像力、粗密寸法差が優れ、更にPED安定性にも優れた化学増幅型ポジ型フォトリソレジスト組成物を提供される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA11 AB14 AB15 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE07
BE10 BG00 CB08 CB14 CB17
CB41 FA17
4J002 BC081 BC091 BC101 BC121
BE041 BG041 BG051 BG091
BG131 EB116 EF006 EV216
EV236 EV256 EV286 EV296
FD030 FD200 FD206 FD310
GP03